

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08087122 A**(43) Date of publication of application: **02 . 04 . 96**

(51) Int. Cl.

**G03G 5/06  
C09K 11/06**(21) Application number: **06221418**(22) Date of filing: **16 . 09 . 94**(71) Applicant: **TOYO INK MFG CO LTD**(72) Inventor: **TAMANO MICHIKO  
ONIKUBO SHIYUNICHI  
ENOKIDA TOSHIO****(54) POSITIVE HOLE TRANSFERRING MATERIAL  
AND ITS USE**

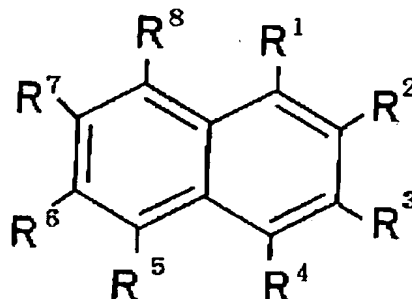
heterocyclic arom. ring or a hetero ring.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a positive hole transferring material excellent in positive hole transferring ability and to provide a device using the positive hole transferring material, an electroluminescent device having high luminance and high light emitting efficiency, less liable to the deterioration of light emission and ensuring high reliability and an electrophotographic photoreceptor having such satisfactory electrophotographic characteristics as sensitivity, positive hole transferring characteristics, initial surface potential and dark attenuation rate.

**CONSTITUTION:** This positive hole transferring material is represented by the formula, wherein each of  $R^1$ - $R^8$  is  $-NR^9R^{10}$  (each of  $R^9$  and  $R^{10}$  is alkyl, a carbocyclic arom. group or a heterocyclic arom. group), H, halogen, alkyl, alkoxy, aryloxy, arylthio, a carbocyclic arom. group, a heterocyclic arom. group or a heterocyclic group, at least two of  $R^1$ - $R^8$  are  $-NR^9R^{10}$  and adjacent substituents may form an aliphatic ring, a carbocyclic arom. ring, an unsubstd.



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-87122 ✓

(43)公開日 平成8年 (1996) 4月2日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 1 4 A			
C 0 9 K 11/06		Z 9280-4H		

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平6-221418

(22)出願日 平成6年 (1994) 9月16日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 鬼久保 俊一

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 榎田 年男

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

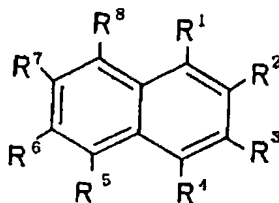
(54)【発明の名称】 正孔輸送材料およびその用途

(57)【要約】

【目的】 正孔輸送性の優れた正孔輸送材料を提供することにより、正孔輸送材料を使用する素子、高輝度・高発光効率、発光劣化が少なく信頼性の高いエレクトロルミネッセンス素子、感度、正孔輸送特性、初期表面電位、暗減衰率等の電子写真特性の良好な電子写真感光体等を提供することを目的とする。

【構成】 一般式 [ 1 ] からなる正孔輸送材料

【化1】



表す。)、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、炭素環式芳香族環基、複素環式芳香族環基、複素環基を表し、ただし、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも2個は $NR^9$   $R^{10}$ であり、隣接した置換基同士で脂肪族式環、炭素環式芳香族環、未置換の複素環式芳香族環基、複素環を形成しても良い。]

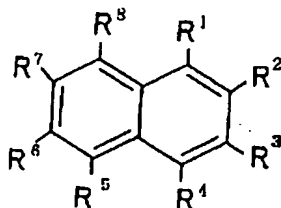
【式中、 $R^1 \sim R^8$ は、 $-NR^9$   $R^{10}$  ( $R^9$ 、 $R^{10}$ は、アルキル基、炭素環式芳香族環基、複素環式芳香族環基を

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で示される正孔輸送材料。

一般式〔1〕

〔化1〕



〔式中、 $R^1 \sim R^8$ は、 $-NR^9$ 、 $R^{10}$  ( $R^9$ 、 $R^{10}$ は、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基を表す。)、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、ただし、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも2個は $-NR^9$ 、 $R^{10}$ であり、隣接した置換基同士で置換もしくは未置換の脂肪族式環、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環を形成しても良い。〕

【請求項2】  $R^9$ 、 $R^{10}$ が置換もしくは未置換の低級アルキル基、低級アルキル基置換もしくは未置換のフェニル基である請求項1記載の正孔輸送材料。

【請求項3】 一対の電極間に、一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項1記載の正孔輸送材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 少なくとも一層が発光層である請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 少なくとも一層が正孔注入層である請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 導電性支持体上に、電荷発生材料および正孔輸送材料を使用してなる電子写真感光体において、正孔輸送材料が、請求項1又は2記載の正孔輸送材料であることを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はナフタレン構造を有する正孔輸送材料に関し、該ナフタレン化合物は、感光材料、有機光導電材料として使用でき、さらに具体的に、平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネ

ッセンス (EL) 素子もしくは電子写真感光体等の正孔輸送材料として利用できる。

【0002】

【従来の技術】 感光材料や正孔輸送材料として開発されている有機光導電材料は、低コスト、加工性が多様であり、無公害性などの多くの利点があり、多くの化合物が提案されている。例えば、オキサジアゾール誘導体 (米国特許第3, 189, 447号)、オキサゾール誘導体 (米国特許第3, 257, 203号)、ヒドラゾン誘導体 (米国特許第3, 717, 462号、特開昭54-59, 143号、米国特許第4, 150, 978号)、トリアリールピラゾリン誘導体 (米国特許第3, 820, 989号、特開昭51-93, 224号、特開昭55-108, 667号)、アリールアミン誘導体 (米国特許第3, 180, 730号、米国特許第4, 232, 103号、特開昭55-144, 250号、特開昭56-119, 132号)、スチルベン誘導体 (特開昭58-190, 953号、特開昭59-195, 658号) などの有機光導電性材料が開示されている。

【0003】 正孔輸送材料を利用した技術の一つとしては、有機EL素子が挙げられる。有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にELは発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0004】 従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている (アブライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照)。この方法は、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~7Vの直流電圧で輝度は100cd/m<sup>2</sup>、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0005】 しかしながら、現在までの有機EL素子は、発光輝度や繰り返し使用時の発光安定性は未だ充分ではない。従って、より大きな発光輝度を持ち、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の開発のために、優れた正孔輸送能力を有し、耐久性のある正孔輸送材料の開発が望まれている。

【0006】 さらに、正孔輸送材料を利用した技術としては、電子写真感光体が挙げられる。電子写真方式は、カールソンにより発明された画像形成法の一つである。

この方式は、コロナ放電により感光体を帯電した後、光像露光して感光体に静電潜像を得、該静電潜像にトナーを付着させて現像し、得られたトナー像を紙へ転写することからなる。このような電子写真方式における感光体に要求される基本的な特性としては、暗所において適当な電位が保持されること、暗所における電荷の放電が少ないこと、光照射により速やかに電荷を放電することなどが挙げられる。従来までの電子写真感光体は、セレン、セレン合金、酸化亜鉛、硫化カドミウムおよびテルルなどの無機光導電体が使用されてきた。これらの無機光導電体は、耐久性が高く、耐刷枚数が多いなどの利点を有しているが、製造コストが高く、加工性が劣り、毒性を有するなどの問題点が指摘されている。これらの欠点を克服するために有機感光体の開発が行われているが、従来までの有機光導電材料を正孔輸送材料として用いた電子写真感光体は、帯電性、感度および残留電位などの電子写真特性が、必ずしも満足されているとは言えないのが現状であり、優れた電荷輸送能力を有し、耐久性のある正孔輸送材料の開発が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた正孔輸送能力を有し、耐久性のある正孔輸送材料を提供することにある、さらにこの正孔輸送材料を繰り返し使用した際の安定性の優れた有機EL素子、電子写真感光体を提供することを目的とする。

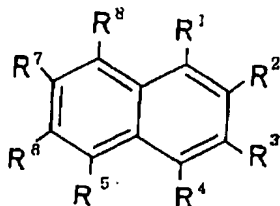
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、一般式〔1〕で示される少なくとも一種の正孔輸送材料は、正孔輸送能力が大きく、これを用いて作製した有機EL素子もしくは電子写真感光体等の素子の感度もしくは繰り返し使用時の安定性が優れていることを見だし本発明に至った。

一般式〔1〕

【0009】

〔化2〕



【0010】〔式中、 $R^1 \sim R^8$ は、 $-NR^9R^{10}$

( $R^9, R^{10}$ は、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基を表す。)、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換の

アリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表す(ただし、 $R^1 \sim R^8$ の少なくとも2個は $NR^9, R^{10}$ であり、隣接した置換基同士で置換もしくは未置換の脂肪族式環、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環を形成しても良い。)]

10 【0011】更に本発明は、一対の電極間に、一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が一般式〔1〕で示される正孔輸送材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0012】更に本発明は、導電性支持体上に、電荷発生材料および正孔輸送材料を使用してなる電子写真感光体において、正孔輸送材料が、一般式〔1〕で示される化合物であることを特徴とする電子写真感光体である。

【0013】本発明における一般式〔1〕で示される化合物の $R^1 \sim R^8$ の具体例は、ハロゲン原子としては弗

素、塩素、臭素、ヨウ素がある。置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基、トリフロロメチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1, 3-シクロヘキサジエニル基、2-シクロペンテン-1-イル基、2, 4-シクロペンタジエン-1-イル基等がある。置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、

30 メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアシルオキシ基、トリフロロメトキシ基等がある。置換もしくは未置換のチオアルコキシ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基等がある。モノまたはジ置換アミノ基としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ビス(アセトオキシメチル)アミノ基、ビス(アセトオキシエチル)アミノ基、ビス(アセトオキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトオキシブチル)アミノ基、ジベンジルアミノ基等がある。置換もしくは未置換のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、p-tert-ブチルフェニキシ基、3-フルオロフェニキシ基等がある。置換もしくは未置換のアリールチオ基としては、フェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基等がある。置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基としては、フェニル基、ピフ

50 置換の炭素環式芳香族環基としては、フェニル基、ピフ

エニレニル基、トリフェニレニル基、テトラフェニレニル基、3-ニトロフェニル基、4-メチルチオフェニル基、3, 5-ジシアノフェニル基、o-, m-およびp-トリル基、キシリル基、o-, m-およびp-クメニル基、メシチル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、アントラキノニル基、3-メチルアントリル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、ビレニル基、クリセニル基、2-エチル-1-クリセニル基、ピセニル基、ベリレニル基、6-クロロベリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基等々がある。置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基としては、チオニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ビリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フルフリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、2-メチルビリジル基、3-シアノビリジル基等がある。

【0014】 $R^1 \sim R^8$ のうち少なくとも二つは、 $-N R^9 R^{10}$  ( $R^9$ 、 $R^{10}$ は、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基を表す。)で表されるジ置換アミノ基であり、アミノ基に置換される置換基としては、置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、tert-ブチル基等の置換もしくは未置換の低級アルキル基があり、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基としては、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-クロロフェニル基、p-メトキシフェニル基、p-

(N, N-ジフェニル)アミノフェニル基等の低級アルキル基置換もしくは未置換の複素環式芳香族環基がある。置換もしくは未置換の複素環基としては、ビリジン基、ピラジン基、ピリミジン基、トリアジン基、キノキ

サリン基等があるが、上記置換基に具体的に限定されるものではない。

【0015】このジ置換アミノ基 ( $-N R^9 R^{10}$ ) が結合する位置は、 $R^1 \sim R^8$ のいずれであっても良いが、好ましくは、 $R^1$ と $R^4$ の組合わせ、 $R^2$ と $R^7$ の組合わせ、 $R^3$ と $R^6$ の組合わせ、 $R^1$ と $R^8$ の組合わせの様な、 $R^1 \sim R^4$ と $R^5 \sim R^8$ で一個ずつ且つ対象位置に導入することが好ましい。この他に、 $R^1 \sim R^4$ に置換位置が集中する場合においては、 $R^1$ と $R^4$ の組合わせ、 $R^2$ と $R^7$ の組合わせ、 $R^1$ と $R^8$ の組合わせが最も良いが、必ずしも上記置換位置に具体的に限定されるものではない。

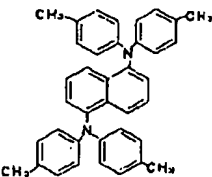
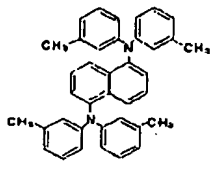
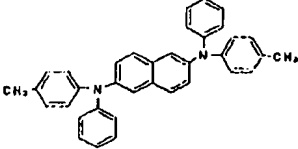
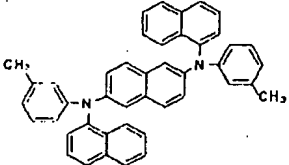
【0016】本発明において、一般式[1]で示される化合物は、例えば以下の方法により製造することができる。一般式[1]の本発明の化合物は、一般式[1]の基本骨格のアミノ基に、ハロゲン等を置換基として持つ誘導体化合物を、窒素雰囲気下、有機溶媒中または無溶媒で、塩基および触媒の存在下で、所定の温度、所定の時間反応させて得ることが出来る。

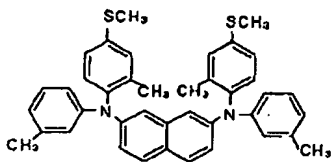
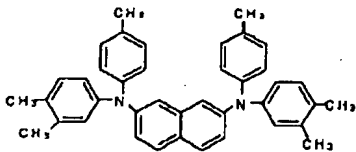
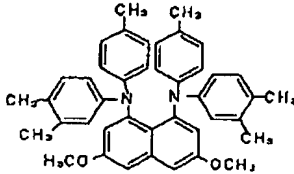
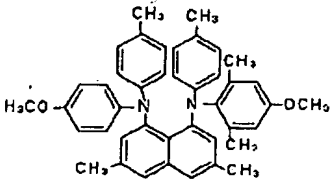
【0017】本発明の化合物の合成で用いられるハロゲン置換基は、塩素、臭素、ヨ素等が挙げられ、特にアミノ基に対する置換が容易である。本発明で用いられる塩基は、炭酸カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムのような無機塩基、ビリジン、ピコリン、トリエチルアミン、N-メチルピロリジン、1, 5-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン (DBU) のような有機塩基が挙げられる。本発明で使用される触媒は、銅粉、酸化銅、ハロゲン化銅、硫酸銅等が挙げられる。本発明で使用される溶媒は、原料を溶解して、反応を行なわせることが出来るものであればいずれのものでも良い。例えば、トルエン、キシレン、ニトロベンゼン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド等の溶媒が挙げられる。酸触媒は、濃硫酸、p-トルエンスルホン酸、ポリリン酸、 $TiCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、ポリエチレンスルホン酸等が挙げられる。還元剤としては、 $Zn$ 、 $Sn$ 、 $H_2/Pt$ 、 $H_2/Pd$ 、 $H_2/Ni$ 等が挙げられる。

【0018】以下に、本発明の化合物の代表例を表1に具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

【0019】

【表1】

化合物	化学構造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	

化合物	化学構造
(5)	
(6)	
(7)	
(8)	



化合物	化学構造
(9)	
(10)	
(11)	
(12)	

化合物	化学構造
(13)	
(14)	
(15)	
(16)	

【0023】本発明の正孔輸送材料は、他の正孔もしくは電子輸送性化合物と混合して使用してもさしつかえない。本発明の化合物は正孔輸送性に優れているので、正孔輸送性材料として極めて有効に使用することができる。

【0024】まず、一般式〔1〕で示される化合物を有機EL素子の正孔輸送材料として用いる場合について説明する。図1～3に、本発明で用いられる有機EL素子の模式図の一例を示した。図中、一般的に電極Aである2は陽極であり、電極Bである6は陰極である。また、(電極A／発光層／電子注入層／電極B)の層構成で積

40 層した有機EL素子もあり、一般式〔1〕の化合物は、どの素子構成においても好適に使用することが出来る。一般式〔1〕の化合物は、高い正孔輸送特性を有しているので、正孔注入層3もしくは発光層4のいずれの層においても、正孔輸送材料として使用できる。

【0025】図1の発光層4には、必要があれば、本発明の一般式〔1〕の化合物に加えて、発光物質、発光補助材料、キャリア輸送を行う正孔輸送材料や電子輸送材料を使用することもできる。図2の構造は、発光層4と正孔注入層3を分離している。この構造により、正孔注  
50 入層3から発光層4への正孔注入効率が向上して、発光

輝度や発光効率を増加させることができる。この場合、発光効率のためには、発光層に使用される発光物質自身が電子輸送性であること、または発光層中に電子輸送輸送材料を添加して発光層を電子輸送性にすることが望ましい。

【0026】図3の構造は、正孔注入層3に加えて電子注入層5を有し、発光層4での正孔と電子の再結合の効率を向上させている。このように、有機EL素子を多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。図2および図3の素子においても、必要があれば、発光物質、発光補助材料、キャリア輸送を行う正孔輸送材料や電子輸送材料を組み合わせ使用することが出来る。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。

【0027】有機EL素子の陽極に使用される導電性物質としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが好適であり、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESEA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが好適であり、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0028】有機EL素子では、効率良く発光させるために、2で示される電極Aまたは6で示される電極Bのうち、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板1も透明であることが望ましい。透明電極は、上記した導電性物質を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。

【0029】基板1は、機械的、熱的強度を有し、透明なものであれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明樹脂があげられる。

【0030】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μ

mの範囲が好適であるが、10 nmから0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

【0031】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロフォルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの薄膜においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。

【0032】本有機EL素子は、発光層、正孔注入層、電子注入層において、必要があれば、一般式[1]の化合物に加えて、公知の発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料、電子輸送材料を使用することもできる。

【0033】公知の発光物質または発光物質の補助材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ベリレン、フタロベリレン、ナフタロベリレン、ベリノン、フタロベリノン、ナフタロベリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシニ、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0034】一般式[1]の正孔輸送材料と併せて使用できる正孔輸送材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光物質に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、ボルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0035】電子輸送材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光物質に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキソド、オキサジアゾール、ベリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔輸送材料に電子受容物質を、電子輸送材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

【0036】図1、2および3に示される有機EL素子において、本発明の一般式[1]の化合物は、いずれの層に使用することができ、一般式[1]の化合物の他に、発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料および電子輸送材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。以上のように、本発明では有機EL素子に一般式[1]の化合物を用いたため、発光効率と発光輝度を高くできた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができた。

【0037】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0038】次に、本発明の一般式[1]で示される化合物を電子写真感光体として用いる場合について説明する。本発明の一般式[1]で示される化合物は、電子写真感光体の何れの層においても使用できるが、高い正孔輸送特性を有することから正孔輸送材料として使用することが望ましい。該化合物は正孔輸送材料として作用し、光を吸収することにより発生した電荷を極めて効率よく輸送でき、高速応答性の感光体を得ることができる。また、該化合物は、耐オゾン性、光安定性に優れているので、耐久性に優れた感光体を得ることができる。

【0039】電子写真感光体は、導電性基板上に電荷発生材料と、必要があれば電荷輸送材料を結着樹脂に分散させてなる感光層を設けた単層型感光体、導電性基板上に下引き層、電荷発生層、正孔輸送層の順に積層した、もしくは導電性基板または下引き層上に正孔輸送層、電荷発生層の順に積層した積層型感光体等がある。ここで、下引き層は必要がなければ使用しなくても良い。上記感光体は、必要があれば活性ガスからの表面保護およ

びトナーによるフィルミング防止等の意味でオーバーコート層を設けることも出来る。

【0040】電荷発生材料としては、ビスアゾ、キナクリドン、ジケトピロロピロール、インジゴ、ベリレン、ベリノン、多環キノン、スクアリリウム塩、アズレニウム塩、フタロシアニン、ナフタロシアニン等の有機化合物、もしくは、セレン、セレン-テルル合金、硫化カドミウム、酸化亜鉛、アモルファスシリコン等の無機物質が挙げられる。

10 【0041】感光体の各層は蒸着もしくは分散塗工方式により成膜することが出来る。分散塗工は、スピンコーター、アプリケーター、スプレーコーター、浸漬コーター、ローラーコーター、カーテンコーターおよびビードコーター等を用いて行い、乾燥は室温から200℃、10分から6時間の範囲で静止または送風条件下で行う。乾燥後の感光層の膜厚は単層型感光体の場合、5ミクロンから50ミクロン、積層型感光体の場合、電荷発生層は0.01から5ミクロン、好ましくは0.1から1ミクロンであり、正孔輸送層は5から50ミクロン、好ましくは10から20ミクロンが好適である。

20 【0042】単層型感光体の感光層、積層型感光体の電荷発生層もしくは正孔輸送層を形成する際に使用する樹脂は広範な絶縁性樹脂から選択出来る。また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリシラン類などの有機光導電性ポリマーから選択出来る。好ましくは、ポリビニルブチラール、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ、アクリル、ポリアミド、ウレタン、エポキシ、シリコン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、塩酸ビ共重合体、フェノールおよびメラミン樹脂等の絶縁性樹脂を挙げることが出来る。電荷発生層もしくは正孔輸送層を形成するために使用される樹脂は、電荷発生材料もしくは正孔輸送材料に対して、100重量%以下が好ましいがこの限りではない。樹脂は2種類以上組み合わせ使用しても良い。また、必要があれば樹脂を使用しなくてもよい。また、電荷発生層を蒸着、スパッタリング等の物理的成膜法により形成させることも出来る。蒸着、スパッタリング法では、好ましくは $10^{-5}$  Torr以下の真空雰囲気下で成膜することが望ましい。また、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス中で成膜することも可能である。

40 【0043】電子写真感光体の各層を形成する際に使用する溶剤は、下引き層や他の感光層に影響を与えないものから選択することが好ましい。具体的には、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類、酢酸エチル、メチルセロソルブ等のエステル類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族ハロゲン化炭化水素

類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類等が用いられるがこれらに限られるものではない。

【0044】正孔輸送層は正孔輸送材料のみ、もしくは正孔輸送材料を樹脂に溶解させた塗液を塗布することにより形成される。本感光体を使用される正孔輸送材料は、一般式〔1〕の化合物に加えて他の正孔輸送材料を組み合わせて使用することもできる。一般式〔1〕の化合物は、樹脂との相溶性が良く、結晶が析出しにくいので、感度、耐久性の向上のために有利である。

【0045】電子写真特性、画像特性等の向上のために、必要があれば基板と有機層の間に下引き層を設けることができ、下引き層としてはポリアミド類、カゼイン、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリビニルブチラール等の樹脂類、酸化アルミニウム等の金属酸化物などが用いられる。

【0046】本発明の材料は、有機EL素子もしくは電子写真感光体等の正孔輸送材料としのみでなく、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等有機光導電材料のいずれの分野においても好適に使用できる。

【0047】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

#### 化合物(1)の合成方法

フラスコ中に、1、5-ジアミノナフタレン5.5g、p-ヨードトルエン115.1g、苛性カリ28.1gおよび塩化第一銅0.15gを入れて、窒素雰囲気下200℃で12時間反応させた。反応終了後、60℃まで冷却し、酢酸エチルで希釈してろ過した。ろ液を減圧下で濃縮して得た残渣を、トルエンから再結晶して5.2g得た。質量分析、赤外線吸収スペクトル、NMRスペクトル分析の結果、化合物(1)であることがわかった。以下に生成物の元素分析結果を示す。

元素分析結果

$C_{24}H_{14}N_2$ として

計算値(%) : C : 88.03    H : 6.56  
N : 5.41

実測値(%) : C : 88.32    H : 6.47  
N : 5.21

この化合物の赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)を図6に示す。

#### 【0048】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体、化合物(1)、ポリ-N-ビニルカルバゾールを3:2:5の比率でクロロホルムに溶解分散させ、スピンコーティング法により1000オングストロームの膜厚の発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1500オングストロームの膜厚の電極を形成して図1に示す有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度200cd/m<sup>2</sup>、発光効率2.1lm/W

Wの発光が得られた。

#### 【0049】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して、300オングストロームの膜厚の正孔注入層を得た。次いで、真空蒸着法により化合物(5)および[2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール]を1:1の比率で膜厚500オングストロームの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1500オングストロームの膜厚の電極を形成して図2に示す有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度約130cd/m<sup>2</sup>、発光効率1.9lm/Wの発光が得られた。

#### 【0050】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(7)を真空蒸着して、300オングストロームの膜厚の正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚500オングストロームの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で1500オングストロームの膜厚の電極を形成して図2に示す有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度約420cd/m<sup>2</sup>、発光効率4.2lm/Wの発光が得られた。

#### 【0051】実施例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(12)を真空蒸着して、膜厚300オングストロームの正孔注入層を得た。次いで、真空蒸着法によりトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体の膜厚200オングストロームの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により[2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール]の膜厚200オングストロームの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚1500オングストロームの電極を形成して図3に示す有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度約370cd/m<sup>2</sup>、発光効率3.5lm/Wの発光が得られた。

#### 【0052】実施例5~13

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表2に示した化合物をクロロホルムに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して図2に示す有機EL素子を得た。

発光層は $10^{-5}$  Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5 Vで表2に示した発光性能を示した。

例	化合物	発光輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	発光効率 ( $\text{lm}/\text{W}$ )
実施例 5	(2)	520	4.8
実施例 6	(3)	480	4.1
実施例 7	(4)	510	4.8
実施例 8	(8)	550	4.2
実施例 9	(8)	500	4.1
実施例 10	(9)	480	4.0
実施例 11	(10)	510	4.8
実施例 12	(11)	530	4.2
実施例 13	(12)	500	4.1

[0053]

[表2]

【0054】本実施例で示された全ての有機EL素子について、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測することができた。本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

#### 【0055】実施例14

$\epsilon$ 型銅フタロシアニン4 g、化合物(14) 2 g、ポリエステル樹脂(バイロン200:東洋防(株)製) 14 gをテトラヒドロフラン80 gと共にボールミルで5時間分散した。この分散液をアルミニウム基板上に塗工、乾燥して、図4に示す膜厚20ミクロンの単層型電子写真感光体を作製した。

#### 【0056】実施例15

ジプロモアントアントロン6 g、化合物(2) 2 g、ポリエステル樹脂(バイロン200:東洋防(株)製) 12 gをテトラヒドロフラン80 gと共にボールミルで5時間分散した。この分散液をアルミニウム基板上に塗工、乾燥して、図4に示す膜厚20ミクロンの単層型電子写真感光体を作製した。

#### 【0057】実施例16

$\tau$ 型無金属フタロシアニン2 g、ポリビニルブチラール樹脂(BH-3:積水化学(株)製) 2 gをテトラヒドロフラン96 gと共にボールミルで2時間分散した。この分散液をアルミニウム基板上に塗工、乾燥して、膜厚0.3ミクロンの電荷発生層を作製した。次に化合物(4) 10 g、ポリカーボネート樹脂(L-1250:帝人化成(株)製) 10 gをジクロロメタン80 gに溶解した。この塗液を電荷発生層上に塗工、乾燥して、膜厚20ミクロンの正孔輸送層を形成し、図5に示す積層

型電子写真感光体を作製した。

#### 20 【0058】実施例17

N, N'-ビス(2, 6-ジクロロフェニル)-3, 4, 9, 10-ペリレンジカルボキシイミド2 g、ポリビニルブチラール樹脂(BH-3:積水化学(株)製) 2 gをテトラヒドロフラン96 gと共にボールミルで2時間分散した。この分散液をアルミニウム基板上に塗工、乾燥して、膜厚0.3ミクロンの電荷発生層を作製した。次に化合物(8) 10 g、ポリカーボネート樹脂(L-1250:帝人化成(株)製) 10 gをジクロロメタン80 gに溶解した。この塗液を電荷発生層上に塗工、乾燥して、膜厚20ミクロンの正孔輸送層を形成し、図5に示す積層型電子写真感光体を作製した。

#### 【0059】実施例18~29

$\tau$ 型無金属フタロシアニン2 g、ポリビニルブチラール樹脂(BH-3:積水化学(株)製) 2 gをテトラヒドロフラン96 gと共にボールミルで2時間分散した。この分散液をアルミニウム基板上に塗工、乾燥して、膜厚0.3ミクロンの電荷発生層を作成した。次に表3に示した化合物10 g、ポリカーボネート樹脂(L-1250:帝人化成(株)製) 10 gをジクロロメタン80 gに溶解した。この塗液を電荷発生層上に塗工、乾燥して、膜厚20ミクロンの電荷輸送層を形成し、図5に示す積層型電子写真感光体を作製した。

【0060】電子写真感光体の電子写真特性は以下の方法で測定した。静電複写紙試験装置(EPA-8100:川口電機製作所(株)製)により、スタティックモード2、コロナ帯電は-5.2(kV)、5(lux)の白色光を照射して、初期表面電位( $V_0$ )、 $V_0$ と2秒間暗所に放置した時の表面電位( $V_2$ )の比(暗減衰率:  $\text{DDR}_2 = V_2/V_0$ )、光露光後に帯電量が初期の1/2まで減少する時間から半減露光量感度( $E_{1/2}$ )

および光露光3秒後の表面電位 ( $V_{R_s}$ ) を調べた。実施例14～29の電子写真感光体の電子写真特性を表3に示す。

[0061]

[表3]

例	化合物	$V_s$ (-V)	DDR <sub>s</sub> (%)	$E_{1/2}$ (lux·s)	$V_{R_s}$ (-V)
実施例14	(14)	550	98	2.5	10
実施例15	(2)	600	92	3.1	15
実施例16	(4)	640	97	0.7	5
実施例17	(8)	720	95	1.2	2
実施例18	(1)	700	96	0.7	2
実施例19	(2)	720	96	0.7	2
実施例20	(3)	740	96	0.7	1
実施例21	(4)	710	98	0.6	2
実施例22	(5)	730	97	0.7	3
実施例23	(6)	720	97	0.7	5
実施例24	(7)	740	96	0.8	4
実施例25	(8)	730	96	0.7	3
実施例26	(9)	720	95	0.7	3
実施例27	(10)	710	97	0.8	3
実施例28	(11)	700	98	0.7	2
実施例29	(12)	715	98	0.7	5

【0062】1万回以上繰り返して電子写真特性を測定したところ、本実施例で示された全ての電子写真感光体について、安定な表面電位、感度を得ることができた。

[0063]

【発明の効果】本発明により、優れた正孔輸送能力を有する化合物を得ることができた。本発明が提供した化合物は、従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長寿命の有機EL素子および感度、正孔輸送特性、初期表面電位、暗減衰率等の初期電子写真特性に優れ、繰り返し使用に対する疲労も少ない電子写真感光体を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で使用した有機EL素子の概略構造を表す断面図

【図2】実施例で使用した有機EL素子の概略構造を表す断面図

【図3】実施例で使用した有機EL素子の概略構造を表

す断面図

【図4】実施例で使用した電子写真感光体の概略構造を表す断面図

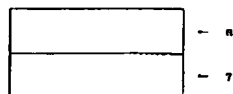
【図5】実施例で使用した電子写真感光体の概略構造を表す断面図

【図6】化合物1の赤外吸収スペクトル

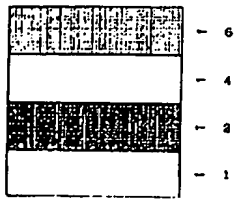
【符号の説明】

1. 基板
2. 電極A
3. 正孔注入層
4. 発光層
5. 電子注入層
6. 電極B
7. Al基板
8. 感光層
9. 電荷発生層
10. 正孔輸送層

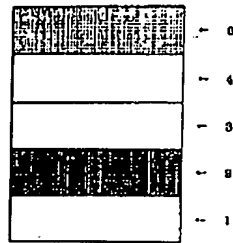
【図4】



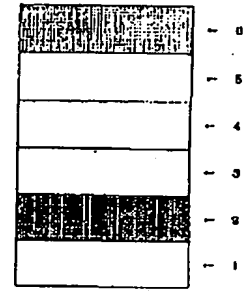
【図1】



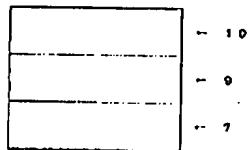
【図2】



【図3】



【図5】



【図6】

